

Title	アクリロニトリルのラジカル重合機構の研究(Abstract_要旨)
Author(s)	城内, 宏
Citation	Kyoto University (京都大学)
Issue Date	1966-03-23
URL	http://hdl.handle.net/2433/211827
Right	
Type	Thesis or Dissertation
Textversion	none

氏 名	城 内 宏 き うち ひろし
学 位 の 種 類	工 学 博 士
学 位 記 番 号	論 工 博 第 93 号
学位授与の日付	昭 和 41 年 3 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 2 項 該 当
学 位 論 文 題 目	アクリロニトリルのラジカル重合機構の研究

論文調査委員 (主 査) 教 授 岡 村 誠 三 教 授 桜 田 一 郎 教 授 堀 尾 正 雄

論 文 内 容 の 要 旨

この論文は、アクリロニトリルの水溶液重合、均一溶液重合の反応機構ならびに得られたポリアクリロニトリルの分子量分布および末端基含有量についての研究結果をまとめたもので3篇16章よりなっている。

第1篇は過硫酸アンモニウムを開始剤としアニオン、非イオンもしくはカチオン系乳化剤を添加した場合と無添加の場合の水溶液重合を高重合収率の所まで追跡した実験結果を取扱ったものである。まずアクリロニトリルの水溶液沈殿重合では重合率約25%以上では反応の主要な場所はモノマーを吸着した状態のポリマー粒子であって、反応の場所のモノマー濃度と見かけのモノマー濃度との間に吸着平衡が成り立つものとして導いた動力学式によって実験結果が矛盾なく説明できる事を明らかにした。乳化剤を使用する乳化重合の場合にもこの動力学式が当てはまる事を認め、この式によって重合速度、重合度、および重合体の粒子数のデータは統一的な解釈ができる事を示した。次にこの重合系に硫酸第2銅、硝酸第2銅、もしくは酢酸第2銅を少量添加すると重合速度が異常に増大する現象を認め、モノマー、過硫酸イオンおよび第2銅イオンの間に起る酸化還元反応によって活性ラジカル濃度が増加するためである事を明らかにした。なお過硫酸アンモニウム、酸性亜硫酸ナトリウム系開始剤による水溶液重合で重合中に異常な pH 値の上昇、ポリマーの分子量の上昇および重合率の低下を認め、これは生成するポリマーへの水素イオンの吸着に基づくものと推定している。

第2篇ではアゾビスイソブチロニトリルを開始剤とし、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドおよびエチレンカボネートを溶媒とする均一溶液重合を取扱っている。まず溶媒の連鎖移動定数比を測定し工業的に有利な開始剤・溶媒の組合せについて検討している。開始剤としては上記ニトリル以外に過酸化ラウロイルや過硫酸アンモニウムも有効である事が認められた。過酸化ラウロイル・ジメチルアニリンのレドックス系をジメチルスルホキシド溶媒中で使用する重合系が詳しく調べられた。

過硫酸アンモニウムはこれらの溶媒中では水中よりはるかに速かに分解し分解速度はジメチルアセトアミドの場合に最大であった。なお過硫酸アンモニウムを開始剤とする塩化亜鉛濃厚水溶液中の重合は均一重合であるが全く異った動力学的挙動を示す。この結果はアクリロニトリルと塩化亜鉛との間にコンプレックスが形成され、これが還元剤として作用し過硫酸アンモニウムの分解を促進するためであるとして定量的に説明し得る事を示した。

この系ではキノンやヒドキノンは過硫酸アンモニウムの分解促進剤として働き重合を加速する。

第3篇は種々の重合条件と分子量分布および酸性末端基含有量との関係を取扱ったものである。まず過硫酸アンモニウム・酸性亜硫酸ナトリウム系開始剤を使用した単一槽連続重合法でつくられたポリマーの分子量分布の不均一性はバッチ重合法による場合よりはるかに小さい事を認めた。次に水溶液重合と均一溶液重合とでは重合方式による差よりもはるかに大きい差が認められ、均一溶液重合の方が分子量分布ははるかに尖鋭である事が認められた。次に水溶液重合によって得られるポリマーの酸性末端基含有量は、バッチ重合の場合が最も大きく、ついでセミバッチ重合、単一槽式連続重合の順に減少し、酸性末端基含有量の差と分子量分布の差が対応する事がわかった。槽式連続重合の場合でも2個の重合槽を直列に連結して第2槽で低重合度部分を多くしてやることにより同じ極限粘度のポリマーでも酸性末端基含有量の多いものをつくる事が出来る。アクリル繊維の塩基性染料による染色性は酸性末端基含有量によって決まり、スルホン酸基と硫酸エステル基の割合にはよらない事を認めている。なお過硫酸アンモニウム・トリエタノールアミン系開始剤でつくられたポリマーの分子量分布はトリエタノールアミンの連鎖移動のために幅広くなり、また末端基全量も酸性亜硫酸ナトリウムを使用する場合に比べるとはるかに多い事が明らかとなった。この場合末端基としては硫酸エステル基とトリエタノールアミン残基を含んでいる事を認めた。

論文審査の結果の要旨

アクリロニトリルの工業的な重合法として水溶液重合および均一溶液重合は重要であるがその反応機構は複雑であって特に重合後期に関する研究は極めて稀であった。著者はこの点に研究の重点をおき、とくに重合条件と分子量分布や酸性末端基含有量との関係についても詳細に検討して次に述べるような幾多の興味ある結果を得ている。

(1) アクリロニトリルの水溶液重合では重合の初期を除き重合反応は主として重合体粒子表面でおこっている事を動力学的に明らかにした。

(2) 電子顕微鏡による研究からも一定重合率以後の重合では重合体粒子が反応の場として重要である事が確認された。

(3) 過硫酸アンモニウムを開始剤とするアクリロニトリルの水溶液重合で第2銅塩を添加すると重合速度が増大する事実を認めた。これはモノマー、開始剤および添加塩の間の酸化還元反応によるラジカル濃度の増加で説明される。

(4) 過硫酸アンモニウム、酸性亜硫酸ナトリウム系開始剤による水溶液重合で重合中に pH 値が異常に上昇しそれに伴ってポリマーの分子量の上昇および重合率の低下が認められた。これはポリマー粒子への水素イオンの吸着で説明される。

(5) 過硫酸アンモニウムを開始剤とする有機溶媒中での均一溶液重合では重合中の活性末端がイオン、ラジカルであるために停止反応が減少する事実を認めた。

(6) 過硫酸アンモニウムを開始剤とする塩化亜鉛濃厚水溶液中の均一溶液重合ではモノマーと塩化亜鉛の間に形成されるコンプレックスが還元剤として作用して開始剤の分解を促進するために重合が加速される事実を認めた。

(7) 過硫酸アンモニウム、酸性亜硫酸ナトリウム系開始剤で得られたポリマー中の酸性末端基含有量は分子量分布に対応する事がわかった。この場合に得られる繊維の塩基性染料による染色性は酸性末端基含有量によって決まる事を認めた。

これを要するに本研究はアクリロニトリルの水溶液重合と溶液重合について詳しく研究し、重合条件と得られるポリマーの分子量分布との関係を明らかにし、合成と物性との関係について重要な多くの事実を明らかにしており、学術上、工業上寄与するところが少くない。よって工学博士の学位論文として価値あるものと認める。